

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-032328

(43)Date of publication of application : 03.02.1998

(51)Int.Cl.

H01L 29/78  
H01L 21/316  
H01L 21/318

(21)Application number : 08-183738

(71)Applicant : SHARP CORP

(22)Date of filing : 12.07.1996

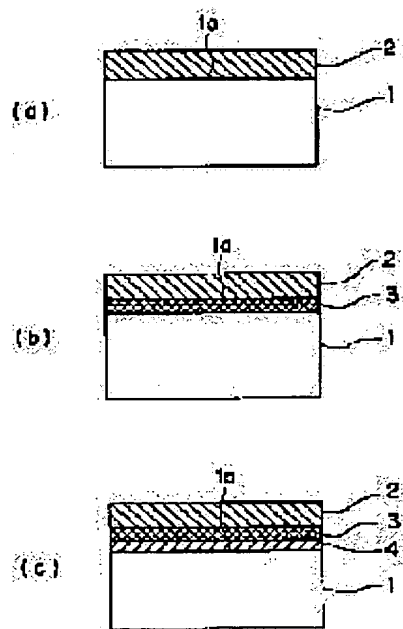
(72)Inventor : MATSUOKA TOSHIMASA  
NAKANO MASAYUKI  
IWATA HIROSHI  
KAKIMOTO SEIZO

## (54) FORMATION OF GATE INSULATING FILM

### (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a method for forming a gate insulating film which make possible reduction of variation in thickness of the gate insulating film and prevention of decrease in dielectric breakdown voltage of the gate insulating film.

**SOLUTION:** A silicon surface 1a of a wafer 1 is cleaned in an atmosphere of an inert gas to make the surface clean and free from a natural oxide film. The atmosphere is then replaced with an oxidizing gas not containing nitrogen without exposing the wafer 1 to the air, and the wafer 1 is heated in the replaced atmosphere to form a first silicon oxide film 2 on the silicon surface 1a (Fig. a). Next, the atmosphere is replaced with an oxidizing gas containing nitrogen, and the wafer 1 is heated in the replaced atmosphere to form a first oxide nitride film 3 between the first silicon oxide film 2 and the underlying silicon 1 (Fig. b). The wafer 1 is subsequently re-oxidized to form a second silicon oxide film 4 between the first oxynitride film 3 and the underlying silicon 1 (Fig. c).



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

06.06.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-32328

(43) 公開日 平成10年(1998) 2月3日

(51) Int.Cl. <sup>9</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 L 29/78			H 0 1 L 29/78	3 0 1 G
21/316			21/316	S
21/318			21/318	C

審査請求 未請求 請求項の数12 O L (全 18 頁)

(21) 出願番号 特願平8-183738

(22) 出願日 平成8年(1996) 7月12日

(71) 出願人 000005049

シャープ株式会社

大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号

(72) 発明者 松岡 俊匡

大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号 シ

ャープ株式会社内

(72) 発明者 中野 雅行

大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号 シ

ャープ株式会社内

(72) 発明者 岩田 浩

大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号 シ

ャープ株式会社内

(74) 代理人 弁理士 青山 葆 (外1名)

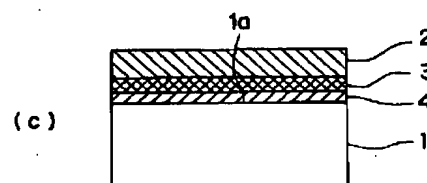
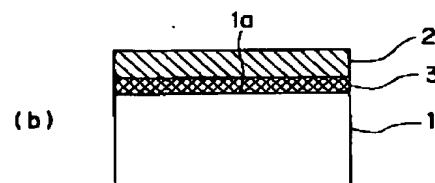
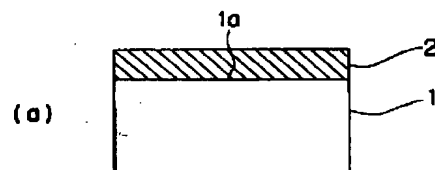
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ゲート絶縁膜形成方法

(57) 【要約】

【課題】 ゲート絶縁膜の膜厚バラツキを抑え、ゲート絶縁膜の絶縁破壊耐圧の低下を防止できるゲート絶縁膜形成方法を提供する。

【解決手段】 不活性ガスからなる雰囲気中で、ウェーハ1のシリコン表面1aを洗浄して清浄かつ自然酸化膜の無い状態にする(工程(a))。ウェーハ1を大気に曝すことなく、雰囲気窒素を含まない酸化性ガスに置換し、この雰囲気中でウェーハ1を加熱して、シリコン表面1aに第1のシリコン酸化膜2を形成する(工程(b))。雰囲気窒素を含む酸化性ガスに置換し、この雰囲気中でウェーハ1を加熱して、第1のシリコン酸化膜2と下地のシリコン1との間に第1の酸化窒化膜3を形成する(工程(c))。この後、再酸化を行って、第1の酸化窒化膜3と下地のシリコン1との間に第2のシリコン酸化膜4を形成する(工程(d))。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 不活性ガスからなる雰囲気中で、ウェーハのシリコンからなる表面を洗浄して清浄かつ自然酸化膜の無い状態にする工程(a)と、

上記ウェーハを大気に曝すことなく上記雰囲気を窒素を含まない酸化性ガスに置換し、この雰囲気中で上記ウェーハを加熱して、上記シリコンからなる表面に第1のシリコン酸化膜を形成する工程(b)と、

上記雰囲気を窒素を含む酸化性ガスに置換し、この雰囲気中で上記ウェーハを加熱して、上記第1のシリコン酸化膜と下地のシリコンとの間に第1の酸化窒化膜を形成する工程(c)と、

上記雰囲気を窒素を含まない酸化性ガスに置換し、この雰囲気中で上記ウェーハを加熱して、上記第1の酸化窒化膜と下地のシリコンとの間に第2のシリコン酸化膜を形成する工程(d)とを有することを特徴とするゲート絶縁膜形成方法。

【請求項2】 請求項1に記載のゲート絶縁膜形成方法において、

上記第2のシリコン酸化膜を形成する工程(d)の後、上記雰囲気を窒素を含む酸化性ガスに置換し、この雰囲気中で上記ウェーハを加熱して、上記第2のシリコン酸化膜と下地のシリコンとの間に第2の酸化窒化膜を形成する工程(e)と、

上記雰囲気を窒素を含まない酸化性ガスに置換し、この雰囲気中で上記ウェーハを加熱して、上記第2の酸化窒化膜と下地のシリコンとの間に第3のシリコン酸化膜を形成する工程(g)とを有することを特徴とするゲート絶縁膜形成方法。

【請求項3】 請求項1又は2に記載のゲート絶縁膜形成方法において、上記各膜を形成する工程を移行する期間中、上記雰囲気を不活性ガスに切り替えることを特徴とする絶縁膜形成方法。

【請求項4】 請求項1又は2に記載のゲート絶縁膜形成方法において、

上記第1のシリコン酸化膜を形成する工程で、上記ウェーハを加熱する温度を300℃以上700℃以下に設定することを特徴とするゲート絶縁膜形成方法。

【請求項5】 請求項1又は2に記載のゲート絶縁膜形成方法において、

上記各シリコン酸化膜を形成する工程で、上記雰囲気の圧力を大気圧よりも低く設定することを特徴とするゲート絶縁膜形成方法。

【請求項6】 請求項1又は2に記載のゲート絶縁膜形成方法において、

上記第1のシリコン酸化膜を形成する工程で、上記雰囲気を水蒸気、オゾン、または水蒸気若しくはオゾンを含む酸素を用いることを特徴とするゲート絶縁膜形成方法。

【請求項7】 請求項2に記載のゲート絶縁膜形成方法において、

上記第1の酸化窒化膜を形成する工程で、上記雰囲気として、一酸化窒素、一酸化二窒素、二酸化窒素、及びアンモニアの中から選ばれた単体ガスまたは混合ガスを用いることを特徴とするゲート絶縁膜形成方法。

【請求項8】 請求項1又は2に記載のゲート絶縁膜形成方法において、

上記各酸化膜を形成する工程で、上記雰囲気として、一酸化窒素、一酸化二窒素、及び二酸化窒素の中から選ばれた単体ガスまたは混合ガスを用いることを特徴とするゲート絶縁膜形成方法。

【請求項9】 請求項1又は2に記載のゲート絶縁膜形成方法において、

上記第2のシリコン酸化膜または上記第2及び第3のシリコン酸化膜を形成する工程で、上記雰囲気としてオゾンまたはオゾンを含む酸素を用いることを特徴とするゲート絶縁膜形成方法。

【請求項10】 請求項1又は2に記載のゲート絶縁膜形成方法において、上記第2のシリコン酸化膜または上記第2及び第3のシリコン酸化膜を形成する工程で、上記雰囲気の圧力を大気圧よりも低く設定するとともに、上記ウェーハを加熱する温度を700℃以上1200℃以下に設定することを特徴とするゲート絶縁膜形成方法。

【請求項11】 請求項2に記載のゲート絶縁膜形成方法において、

上記第1の酸化窒化膜を形成する工程と上記第2の酸化窒化膜を形成する工程とで、形成される第1の酸化窒化膜の窒素濃度が第2の酸化窒化膜の窒素濃度よりも大きくなるように、上記雰囲気の圧力、または上記ウェーハを加熱する温度若しくは時間を変えることを特徴とするゲート絶縁膜形成方法。

【請求項12】 不活性ガスからなる雰囲気中で、ウェーハのシリコンからなる表面を洗浄して清浄かつ自然酸化膜の無い状態にする工程(a)と、

上記ウェーハを大気に曝すことなく上記雰囲気を窒素を含まない酸化性ガスに置換し、この雰囲気中で上記ウェーハを加熱して、上記シリコンからなる表面に第1のシリコン酸化膜を形成する工程(b)と、

上記雰囲気をアンモニアからなる単体ガスに置換し、この雰囲気中で上記ウェーハを加熱して、上記第1のシリコン酸化膜と下地のシリコンとの間にシリコン窒化膜を形成する工程(c)と、

上記雰囲気を窒素を含まない酸化性ガスに置換し、この雰囲気中で上記ウェーハを加熱して、上記シリコン窒化膜と下地のシリコンとの間に第2のシリコン酸化膜を形成する工程(d)と、

上記雰囲気を窒素を含む酸化性ガスに置換し、この雰囲気中で上記ウェーハを加熱して、上記第2のシリコン酸

化膜と下地のシリコンとの間に第2の酸化膜を形成する工程(e)と、  
上記雰囲気中に窒素を含まない酸化性ガスに置換し、この雰囲気中で上記ウェーハを加熱して、上記第2の酸化膜と下地のシリコンとの間に第3のシリコン酸化膜を形成する工程(g)とを有することを特徴とするゲート絶縁膜形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 この発明はゲート絶縁膜形成方法に関する。より詳しくは、半導体電子デバイス、特に絶縁ゲート型電界効果トランジスタ(MOSFET)のゲート絶縁膜を形成するゲート絶縁膜形成方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 超LSIなどのMOSFETのゲート絶縁膜を形成する方法として、窒素を含まない酸化性ガス雰囲気中で最初の酸化を行ってシリコン(Si)基板の表面に第1のシリコン酸化膜( $\text{SiO}_2$ )を形成した後、窒素と酸素との化合物ガス雰囲気( $\text{NO}$ 、 $\text{N}_2\text{O}$ 、 $\text{NO}_2$ 等)で酸化を行って、上記第1のシリコン酸化膜とシリコン基板との間に窒素を含む酸化膜(以下「酸化膜」という。)を形成し、さらに窒素を含まない酸化性ガス雰囲気中で再び酸化(再酸化)を行って、上記酸化膜とシリコン基板との間に第2のシリコン酸化膜を形成する方法が提案されている(E. Hasegawa他、International Electron Devices Meeting Technical Digest, 327-330頁、1995年)。このように上記酸化膜とシリコン基板との間に第2のシリコン酸化膜を形成することにより、原子の再配列が起こる。この結果、 $\text{Si}/\text{SiO}_2$ 界面の歪みの変化や、 $\text{Si}_2=\text{N}-\text{H}$ などの窒素が関与する化学種に起因する正孔トラップの増加、あるいはMOS界面に垂直な方向の電界が低い領域でのキャリア移動度の低下などの酸化に伴う種々の問題を解決することができる。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 しかし、単に上述の方法を実行した場合、再酸化によってゲート絶縁膜の膜厚・膜厚均一性や界面平坦性が悪くなり、ゲート絶縁膜の絶縁破壊耐圧が低下するという問題がある(例えば、J. Kim他、IEEE Electron Device Letter, vol. 14, No. 5, 265-267頁、1993年)。

【0004】 このメカニズムは次のように考えられる。すなわち、上記最初の酸化を行うために、シリコン基板(図10(a)に201で表す)を洗浄して清浄かつ自然酸化膜が無い状態にする。しかし、シリコン基板201を酸化炉に導入するまでの間、特に酸化反応管に入れる途中でシリコン基板201が高温で大気に曝される。これにより、図10(a)に示すようにシリコン基板201の表面に不均一な自然酸化膜202Aが形成され、 $\text{Si}/$

$\text{SiO}_2$ 界面201aに凹凸が生ずる。この状態で、図10(b)に示すように上記最初の酸化を行って所定の膜厚のシリコン酸化膜202を形成すると、 $\text{Si}/\text{SiO}_2$ 界面201aの凹凸が大きくなる。次に、上記酸化を行くと、図10(c)に示すように酸化膜203とシリコン基板201との界面201aが酸化前より滑らかになるが、元にあったシリコン酸化膜202の膜厚バラツキに起因して酸化膜203の膜厚あるいは窒素濃度に不均一が生ずる。次に、図10(d)に示すように上記再酸化を行って酸化膜203とシリコン基板201との間にシリコン酸化膜204を形成すると、酸化膜203中の窒素原子の存在のために雰囲気からシリコン基板201への酸素分子の拡散が阻害されて、シリコン酸化膜204の膜厚のバラツキが大きくなり、シリコン酸化膜204とシリコン基板201との界面201aの凹凸も大きくなる。これが、ゲート絶縁膜全体202、203および204としての膜厚バラツキを大きくし、ゲート絶縁膜の絶縁破壊耐圧の低下を引き起こすのである。

【0005】 なお、再酸化により形成されるシリコン酸化膜204の膜厚を薄くしたり、再酸化時間を短くしたりすると、絶縁破壊耐圧の低下を防げるが、上述の酸化に伴う種々の問題が残る。

【0006】 そこで、この発明の目的は、酸化後に再酸化を行うゲート絶縁膜形成方法において、酸化に伴う種々の問題を解決できる上、ゲート絶縁膜の膜厚バラツキを抑え、ゲート絶縁膜の絶縁破壊耐圧の低下を防止できるゲート絶縁膜形成方法を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】 この目的の達成を図るため、請求項1に記載のゲート絶縁膜形成方法は、不活性ガスからなる雰囲気中で、ウェーハのシリコンからなる表面を洗浄して清浄かつ自然酸化膜の無い状態にする工程(a)と、上記ウェーハを大気に曝すことなく上記雰囲気を窒素を含まない酸化性ガスに置換し、この雰囲気中で上記ウェーハを加熱して、上記シリコンからなる表面に第1のシリコン酸化膜を形成する工程(b)と、上記雰囲気を窒素を含む酸化性ガスに置換し、この雰囲気中で上記ウェーハを加熱して、上記第1のシリコン酸化膜と下地のシリコンとの間に第1の酸化膜を形成する工程(c)と、上記雰囲気を窒素を含まない酸化性ガスに置換し、この雰囲気中で上記ウェーハを加熱して、上記第1の酸化膜と下地のシリコンとの間に第2のシリコン酸化膜を形成する工程(d)とを有することを特徴とする。

【0008】 この請求項1のゲート絶縁膜形成方法では、不活性ガスからなる雰囲気中で、ウェーハのシリコンからなる表面を洗浄して清浄かつ自然酸化膜の無い状態にした後(工程(a))、上記ウェーハを大気に曝すことなく上記雰囲気を窒素を含まない酸化性ガスに置換するので、上記シリコンからなる表面に自然酸化膜が形成されることがない。この雰囲気中で上記ウェーハを加熱

して、上記シリコンからなる表面に第1のシリコン酸化膜を形成すると(工程(b))、第1のシリコン酸化膜と下地のシリコンとの界面は平坦な状態となり、第1のシリコン酸化膜の膜厚が均一になる。次に、上記雰囲気を窒素を含む酸化性ガスに置換し、この雰囲気中で上記ウェーハを加熱して、上記第1のシリコン酸化膜と下地のシリコンとの間に第1の酸化窒化膜を形成すると(工程(c))、上記第1のシリコン酸化膜の膜厚が均一になっていることから、第1の酸化窒化膜の膜厚および窒素濃度が均一になる。この結果、上記雰囲気を窒素を含まない酸化性ガスに置換し、この雰囲気中で上記ウェーハを加熱して、上記第1の酸化窒化膜と下地のシリコンとの間に第2のシリコン酸化膜を形成すると(工程(d))、第2のシリコン酸化膜の膜厚が均一になり、第2のシリコン酸化膜と下地のシリコンとの界面も平坦に仕上がる。したがって、従来に比してゲート絶縁膜全体としての膜厚バラツキが小さくなり、ゲート絶縁膜の絶縁破壊耐圧が向上する。また、この結果、第2のシリコン酸化膜の膜厚を十分に設定できるので、 $\text{Si}/\text{SiO}_2$ 界面の歪みの変化や $\text{Si}_2=\text{NH}$ などの窒素が関与する化学種に起因する正孔トラップの増加、あるいはMOS界面に垂直な方向の電界が低い領域でのキャリア移動度の低下などの酸化窒化に伴う種々の問題が解決される。

【0009】なお、上記不活性ガスとしては、水分及び酸素を極微量に抑えたアルゴン(Ar)、窒素( $\text{N}_2$ )等を用いるのが望ましい。

【0010】請求項2に記載のゲート絶縁膜形成方法は、請求項1に記載のゲート絶縁膜形成方法において、上記第2のシリコン酸化膜を形成する工程(d)の後、上記雰囲気を窒素を含む酸化性ガスに置換し、この雰囲気中で上記ウェーハを加熱して、上記第2のシリコン酸化膜と下地のシリコンとの間に第2の酸化窒化膜を形成する工程(e)と、上記雰囲気を窒素を含まない酸化性ガスに置換し、この雰囲気中で上記ウェーハを加熱して、上記第2の酸化窒化膜と下地のシリコンとの間に第3のシリコン酸化膜を形成する工程(g)とを有することを特徴とする。

【0011】この請求項2のゲート絶縁膜形成方法によれば、請求項1の作用効果を奏することができる。しかも、形成したゲート絶縁膜上に $\text{P}^+$ 多結晶シリコンからなるゲート電極(不純物としてボロンがイオン注入されている)を形成して表面チャネル型PMOSFETを作製する場合に、下地のシリコンから遠い側にある第1の酸化窒化膜によって、いわゆるボロンの突き抜け(ゲート電極中のボロンが熱処理によってゲート絶縁膜を通りシリコン基板まで達してフラット・バンド電圧を変動させる現象)が防止される。また、ゲート電極上の層間絶縁膜から水素が拡散するのを上記第1の酸化窒化膜によって遮断して、上記第3のシリコン酸化膜とシリコン基板との界面での界面準位の生成を抑えることができる。した

がってホットキャリアによる素子劣化の増大が防止される。

【0012】請求項3に記載のゲート絶縁膜形成方法は、請求項1又は2に記載のゲート絶縁膜形成方法において、上記各膜を形成する工程を移行する期間中、上記雰囲気を不活性ガスに切り替えることを特徴とする。

【0013】この請求項3のゲート絶縁膜形成方法では、上記各膜を形成する工程を移行する期間中、上記雰囲気が不活性ガスに切り替えられるので、その期間中のわずかな酸化が抑制される。したがって、各膜の膜厚バラツキが小さくなり、酸化窒化膜の窒素濃度のバラツキも低減される。また、上記期間中、上記雰囲気から既に形成された膜中に混入する水素原子も少なくなるので、界面準位の生成や電子捕獲等の水素に起因した素子劣化が抑制される。

【0014】請求項4に記載のゲート絶縁膜形成方法は、請求項1又は2に記載のゲート絶縁膜形成方法において、上記第1のシリコン酸化膜を形成する工程で、上記ウェーハを加熱する温度を $300^\circ\text{C}$ 以上 $700^\circ\text{C}$ 以下に設定することを特徴とする。

【0015】この請求項4のゲート絶縁膜形成方法によれば、上記第1のシリコン酸化膜を形成する工程で、上記ウェーハを加熱する温度が $700^\circ\text{C}$ 以下に設定されるので、シリコン表面の酸化が緩やかに行われる。したがって、上記第1のシリコン酸化膜と下地のシリコンとの界面がさらに平坦になり、上記第1のシリコン酸化膜の膜厚がさらに均一になる。なお、下限温度を $300^\circ\text{C}$ とする理由は酸化速度を実用レベルにするためである。

【0016】請求項5に記載のゲート絶縁膜形成方法は、請求項1又は2に記載のゲート絶縁膜形成方法において、上記各シリコン酸化膜を形成する工程で、上記雰囲気の圧力を大気圧よりも低く設定することを特徴とする。

【0017】この請求項5のゲート絶縁膜形成方法によれば、上記各シリコン酸化膜が1原子層毎に層状に形成され得る。これにより界面の平坦性と酸化膜厚の均一性が確保できる。また、後工程で形成する酸化窒化膜の膜厚バラツキや窒素濃度バラツキが低減される。

【0018】請求項6に記載のゲート絶縁膜形成方法は、請求項1又は2に記載のゲート絶縁膜形成方法において、上記第1のシリコン酸化膜を形成する工程で、上記雰囲気として水蒸気、オゾン、または水蒸気若しくはオゾン含む酸素を用いることを特徴とする。

【0019】この請求項6のゲート絶縁膜形成方法では、上記第1のシリコン酸化膜を形成する工程で、上記雰囲気として水蒸気( $\text{H}_2\text{O}$ )、オゾン( $\text{O}_3$ )、または水蒸気若しくはオゾン含む酸素( $\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2$ 、 $\text{O}_3/\text{O}_2$ )を用いるので、酸素分子のみで酸化を行う場合に比して、小粒径の酸化種の存在により第1のシリコン酸化膜が緻密に形成される。これとともに、第1のシリコン酸化膜と

下地のシリコンとの界面の平坦性が良くなる。したがって、後工程で形成する酸化窒素膜の膜厚バラツキや窒素濃度バラツキが低減される。

【0020】請求項7に記載のゲート絶縁膜形成方法は、請求項2に記載のゲート絶縁膜形成方法において、上記第1の酸化窒素膜を形成する工程で、上記雰囲気として、一酸化窒素、一酸化二窒素、二酸化窒素、及びアンモニアの中から選ばれた単体ガスまたは混合ガスを用いることを特徴とする。

【0021】この請求項7のゲート絶縁膜形成方法では、上記第1の酸化窒素膜を形成する工程で、上記雰囲気として、一酸化窒素( $\text{NO}$ )、一酸化二窒素( $\text{N}_2\text{O}$ )、二酸化窒素( $\text{NO}_2$ )、及びアンモニア( $\text{NH}_3$ )の中から選ばれた単体ガスまたは混合ガスを用いるので、第1の酸化窒素膜が容易に形成される。

【0022】なお、第1、第2の酸化窒素膜のうちシリコン表面から遠い側の第1の酸化窒素膜において、アンモニアを用いた窒化に起因する電子捕獲が起こったとしても、素子特性に殆ど影響を及ぼすことがない。したがって、第1の酸化窒素膜を形成するための雰囲気として、アンモニアを用いても良い。特に、雰囲気をアンモニアからなる単体ガスとして、第1の酸化窒素膜ではなくシリコン窒化膜を形成するようにしても良い。

【0023】請求項8に記載のゲート絶縁膜形成方法は、請求項1又は2に記載のゲート絶縁膜形成方法において、上記各酸化窒素膜を形成する工程で、上記雰囲気として、一酸化窒素、一酸化二窒素、及び二酸化窒素の中から選ばれた単体ガスまたは混合ガスを用いることを特徴とする。

【0024】この請求項8のゲート絶縁膜形成方法では、上記各酸化窒素膜を形成する工程で、上記雰囲気として、一酸化窒素( $\text{NO}$ )、一酸化二窒素( $\text{N}_2\text{O}$ )、及び二酸化窒素( $\text{NO}_2$ )の中から選ばれた単体ガスまたは混合ガスを用いるので、各酸化窒素膜が容易に形成される。

【0025】請求項9に記載のゲート絶縁膜形成方法は、請求項1又は2に記載のゲート絶縁膜形成方法において、上記第2のシリコン酸化膜または上記第2及び第3のシリコン酸化膜を形成する工程で、上記雰囲気としてオゾンまたはオゾンを含む酸素を用いることを特徴とする。

【0026】この請求項9のゲート絶縁膜形成方法では、上記第2のシリコン酸化膜または上記第2及び第3のシリコン酸化膜を形成する工程で、上記雰囲気としてオゾン( $\text{O}_3$ )またはオゾン( $\text{O}_3$ )を含む酸素ガス( $\text{O}_3/\text{O}_2$ )を用いる。オゾンから解離した単原子状酸素は、酸素分子に比して酸化窒素膜中の窒素原子の存在の影響をあまり受けることなく、酸化窒素膜中を容易に拡散し、かつシリコンと容易に反応する。したがって、既に形成されている酸化窒素膜の窒素濃度バラツキの影響をあまり受けることなく、上記第2のシリコン酸化膜または上記第2及

び第3のシリコン酸化膜が均一な膜厚に形成される。

【0027】なお、上記雰囲気として水蒸気( $\text{H}_2\text{O}$ )を用いると、拡散係数は大きい、形成される膜と下地のシリコンとの界面付近に多量の電子トラップが形成されるため、素子の長期的信頼性の点で好ましくない。

【0028】請求項10に記載のゲート絶縁膜形成方法は、請求項1又は2に記載のゲート絶縁膜形成方法において、上記第2のシリコン酸化膜または上記第2及び第3のシリコン酸化膜を形成する工程で、上記雰囲気の圧力を大気圧よりも低く設定するとともに、上記ウェーハを加熱する温度を700℃以上1200℃以下に設定することを特徴とする。

【0029】この請求項10のゲート絶縁膜形成方法では、上記第2のシリコン酸化膜または上記第2及び第3のシリコン酸化膜を形成する工程で、上記ウェーハを加熱する温度を700℃以上に設定しているため、酸化種の酸化窒素膜中における拡散係数がさらに大きくなる。したがって、既に形成されている酸化窒素膜の窒素濃度バラツキの影響をあまり受けることなく、上記第2のシリコン酸化膜または上記第2及び第3のシリコン酸化膜が均一な膜厚に形成される。

【0030】なお、上記雰囲気の圧力を大気圧よりも低く設定する理由は、適切な酸化速度を維持しつつ、加熱温度を高温化するためである。また、上記ウェーハを加熱する上限温度を1200℃に設定する理由は、酸化速度があまりに大きくなるのを抑えるためである。

【0031】請求項11に記載のゲート絶縁膜形成方法は、請求項2に記載のゲート絶縁膜形成方法において、上記第1の酸化窒素膜を形成する工程と上記第2の酸化窒素膜を形成する工程とで、形成される第1の酸化窒素膜の窒素濃度が第2の酸化窒素膜の窒素濃度よりも大きくなるように、上記雰囲気の圧力、または上記ウェーハを加熱する温度若しくは時間を変えることを特徴とする。

【0032】この請求項11のゲート絶縁膜形成方法では、第1の酸化窒素膜の窒素濃度が第2の酸化窒素膜の窒素濃度よりも大きくなる。シリコンの表面から遠い側の第1の酸化窒素膜の窒素濃度が比較的大きくなるので、いわゆるボロンの突き抜けや層間絶縁膜からの水素の拡散に関連したホットキャリアによる素子劣化の増大が効果的に防止される。また、第2の酸化窒素膜の窒素濃度が比較的低くなるので、酸化窒素に伴う上述の問題、すなわち $\text{Si}/\text{SiO}_2$ 界面の歪みの変化や、 $\text{Si}_2=\text{NH}$ などの窒素が関与する化学種に起因する正孔トラップの増加、あるいはMOS界面に垂直な方向の電界が低い領域でのキャリア移動度の低下などが抑えられる。

【0033】請求項12に記載のゲート絶縁膜形成方法は、不活性ガスからなる雰囲気中で、ウェーハのシリコンからなる表面を洗浄して清浄かつ自然酸化膜の無い状態にする工程(a)と、上記ウェーハを大気に曝すことなく上記雰囲気を窒素を含まない酸化性ガスに置換し、こ

10

20

30

40

50

の雰囲気中で上記ウェーハを加熱して、上記シリコンからなる表面に第1のシリコン酸化膜を形成する工程(b)と、上記雰囲気をアンモニアからなる単体ガスに置換し、この雰囲気中で上記ウェーハを加熱して、上記第1のシリコン酸化膜と下地のシリコンとの間にシリコン窒化膜を形成する工程(c)と、上記雰囲気を窒素を含まない酸化性ガスに置換し、この雰囲気中で上記ウェーハを加熱して、上記シリコン窒化膜と下地のシリコンとの間に第2のシリコン酸化膜を形成する工程(d)と、上記雰囲気を窒素を含む酸化性ガスに置換し、この雰囲気中で上記ウェーハを加熱して、上記第2のシリコン酸化膜と下地のシリコンとの間に第2の酸化窒化膜を形成する工程(e)と、上記雰囲気を窒素を含まない酸化性ガスに置換し、この雰囲気中で上記ウェーハを加熱して、上記第2の酸化窒化膜と下地のシリコンとの間に第3のシリコン酸化膜を形成する工程(g)とを有することを特徴とする。

【0034】この請求項12のゲート絶縁膜形成方法では、請求項2における第1の酸化窒化膜に代えてシリコン窒化膜を形成しているが、請求項2と同じ作用効果を奏することができる。上記シリコン窒化膜は、アンモニアからなる単体ガスを用いているので容易に形成することができる。なお、上記シリコン窒化膜は第2の酸化窒化膜よりもシリコン表面から遠い側にあるので、上記シリコン窒化膜においてアンモニアを用いた窒化に起因する電子捕獲が起こったとしても、素子特性に殆ど影響を及ぼすことがない。

#### 【0035】

【発明の実施の形態】以下、この発明の実施の形態を詳細に説明する。

【0036】まず、この発明のゲート絶縁膜形成方法を実施するために好適な装置について説明する。図9はそのような装置の構成を概略的に示している。

【0037】この装置は、処理前・カセット室113と、洗浄室114と、酸化・酸化窒化用チャンバ115と、処理後・カセット室116とを備えている。処理前・カセット室113と処理後・カセット室116にはそれぞれキャリア111、119を載置するためのステージ112A、112Dが設けられ、洗浄室114と酸化・酸化窒化用チャンバ115にはそれぞれウェーハ110を載置又は保持するためのステージ（又はウェーハホルダ）112B、112Cが設けられている。各室113、114、115、116の間はそれぞれ通路117A、117B、117Cによって連結されており、各通路117A、117B、117Cには、各室113、114、115、116内の圧力及び雰囲気を独立に制御できるように、それぞれ通路を遮断できるバルブ118A、118B、118Cが取り付けられている。なお、この装置は、ウェーハ110を1枚毎に処理するものでも、複数枚毎に処理するものでも良い。

【0038】バルブ118Aを閉じた状態で処理前・カ

セット室113が開放され、ウェーハ110はキャリア111に入れられた状態で処理前・カセット室113内に置かれる。その状態で、窒素ガスあるいはアルゴン・ガス等の不活性ガスで置換するか、または高真空にすることにより、処理前カセット室113内が、酸素や水分を極力低減した雰囲気（具体的には、 $10^{12}\text{cm}^{-3}$ 以下、好ましくは $10^{11}\text{cm}^{-3}$ 以下の分子濃度）にされる。

【0039】洗浄室114内を窒素ガスあるいはアルゴン・ガス等の不活性ガスで置換するか、または高真空にすることにより、酸素や水分を極力低減した雰囲気（具体的には、 $10^{12}\text{cm}^{-3}$ 以下、好ましくは $10^{11}\text{cm}^{-3}$ 以下の分子濃度）にされた後、処理前カセット室113に置かれたウェーハ110は、通路117Bを通して洗浄室114内に転送される。洗浄室114では、湿式あるいは乾式で洗浄が行われて、ウェーハ110のシリコン表面が清浄かつ自然酸化膜が無い状態にされる。なお、湿式洗浄または常圧の乾式洗浄の場合は、洗浄室114内を不活性ガス雰囲気とするので、処理前・カセット室113も不活性ガスで置換しておく。低圧の乾式洗浄の場合、洗浄室114は真空となるので、処理前・カセット室113も真空にしておく。

【0040】洗浄処理後、ウェーハ110は通路117Bを通して酸化・酸化窒化用チャンバ115に転送される。したがって、転送前に予め、酸化・酸化窒化用チャンバ115内を、窒素ガスあるいはアルゴン・ガス等の不活性ガスで置換するか、または高真空にすることにより、酸素や水分を極力低減した雰囲気（具体的には、 $10^{12}\text{cm}^{-3}$ 以下、好ましくは $10^{11}\text{cm}^{-3}$ 以下の分子濃度）にしておく。洗浄室114と酸化・酸化窒化用チャンバ115とをいづれも不活性ガス雰囲気または高真空にしておくことによって、清浄かつ自然酸化膜の無い状態のウェーハ110を、大気に曝すことなく酸化・酸化窒化用チャンバ115に収容することができる。酸化・酸化窒化用チャンバ115は、抵抗加熱型あるいはランプ加熱式いづれでも良い。なお、酸化・酸化窒化用チャンバ115は、低圧でも酸化・酸化窒化ができるものである。さらに、酸化・酸化窒化用チャンバ115が1枚毎に処理するものである場合、チャンバ容積が小さいので、雰囲気との切替が高速にできて、膜厚制御性が向上する。

【0041】酸化・酸化窒化処理後、ウェーハ110は通路117Cを通して処理後・カセット室116に転送される。ウェーハ110は、バルブ118Cを閉じて処理後・カセット室116を常圧にした状態で外に取り出される。

【0042】なお、この装置は、ゲート絶縁膜形成（酸化・酸化窒化）までの処理を行うようになっているが、これに限られるものではない。酸化・酸化窒化用チャンバ115と処理後・カセット室116との間に、通路（バルブを有する）を介してCVD（化学気相成長）用チャンバを取りつけることにより、ウェーハ110を大気に曝す

ことなく、ゲート電極形成までの処理を行うことが可能となる。

【0043】(第1の実施形態)図1(a)~(c)はこの実施形態でゲート絶縁膜を形成する場合の工程途中のウェーハ断面を示し、図5はその加熱サイクルを示している。この実施形態では、酸化・酸窒化用チャンバ115として抵抗加熱型酸化炉(反応管)を用いており、加熱サイクルは縦軸に炉内温度、横軸に処理時間をとって示している。ウェーハとしては単結晶シリコン基板1を用いている。以下、図1(a)~(c)、図5および図9を適宜参照しながら、この実施形態のゲート絶縁膜形成方法を説明する。

【0044】① まず、シリコン基板1を処理前カセット室113から洗浄室114に転送する。洗浄室114内で、予め窒素ガス( $N_2$ )あるいはアルゴン・ガス(Ar)等の不活性ガスで置換するか、または $10^{-4}$ ~ $10^{-6}$ Paの高真空にすることにより、酸素や水分を極力低減した雰囲気中において、図1(a)に示すシリコン基板1の表面1aを洗浄する。これにより、シリコン基板1の表面1aを清浄かつ自然酸化膜の無い状態にする。続いて、洗浄室114から通路117Aを通して、予め洗浄室114と同じ雰囲気にしておいた酸化・酸窒化用の反応管115内にシリコン基板1を転送して設置する。

【0045】② 次に、反応管115内の酸素や水分を極力排除した雰囲気中にシリコン基板1を保持した状態で、炉内温度を上昇させる(図5のV1)。これにより、昇温時の酸化による膜質の良くない酸化膜の形成が抑制され、清浄かつ自然酸化膜のないシリコン表面を維持できる。なお、炉内温度は700℃以下なので、窒素ガス雰囲気であっても、シリコン基板1の表面は窒化しない。引き続き、300~700℃の温度で、反応管115内の雰囲気を窒素を含まない酸化性ガスに置換して、図1(a)に示すように、シリコン基板1の表面1aに第1のシリコン酸化膜2を形成する(図5のH1)。自然酸化膜のないシリコン表面1aに第1のシリコン酸化膜2を形成するので、第1のシリコン酸化膜2の膜厚を均一にすることができ、第1のシリコン酸化膜2と下地のシリコン1との界面1aを平坦にすることができる。また、加熱温度を700℃以下に設定することにより、シリコン表面1aの酸化を緩やかに行うことができる。特に、雰囲気の圧力を1Pa以下の低圧に設定することにより、1原子層毎に層状に酸化することができる。さらに、上記雰囲気を水蒸気( $H_2O$ )、オゾン( $O_3$ )、またはこれらを含む酸素ガス( $H_2O/O_2$ ,  $O_3/O_2$ )とすることにより、酸素分子のみで酸化を行う場合に比して、小粒径の酸化種の存在により第1のシリコン酸化膜2を緻密に形成できる。これとともに、第1のシリコン酸化膜2と下地のシリコン1との界面1aの平坦性をさらに良くすることができる。なお、これらの雰囲気では、酸化速度が大きいため、層状に酸化するためには、1Pa以

下の低圧に設定する必要がある。

【0046】このようにして、第1のシリコン酸化膜2の膜厚バラツキを小さくし、かつ第1のシリコン酸化膜2と下地のシリコン1との界面1aを平坦にすることができる。なお、所望の全絶縁膜厚を得るには、主にこの酸化での圧力、時間を調節する。

【0047】③ 次に、反応管115内の雰囲気を、酸素や水分を極力低減した窒素ガス( $N_2$ )あるいはアルゴン・ガス(Ar)等の不活性ガスに置換し、炉内温度を上昇させる(図5のV2)。これにより、工程移行期間中のわずかな酸化を抑制できる。したがって、次に形成する酸窒化膜の膜厚バラツキや窒素濃度バラツキを小さくできるだけでなく、既に形成された第1のシリコン酸化膜2中に混入する水素原子も少なくなるので、界面準位の生成や電子捕獲等の水素に起因した素子劣化も抑制できる。

【0048】引き続き、900~1100℃の温度で、反応管115内の雰囲気を窒素を含む酸化性ガスに置換して、図1(b)に示すように、第1のシリコン酸化膜2と下地のシリコン1との間に第1の酸窒化膜3(膜厚1~5nm)を形成する(図5のH2)。上記雰囲気としては一酸化窒素(NO)、一酸化二窒素( $N_2O$ )、二酸化窒素( $NO_2$ )などを用いる。雰囲気の圧力は、常圧でも低圧でも良い。なお、第1の酸窒化膜3の膜厚は、0.5~3原子%の窒素濃度を実現するのに適切である。

【0049】上述のように第1のシリコン酸化膜2の膜厚バラツキを小さくし、かつ第1のシリコン酸化膜2と下地のシリコン1との界面1aを平坦にしているため、第1の酸窒化膜3の膜厚バラツキや窒素濃度バラツキを小さくすることができる。

【0050】④ 次に、反応管115内の雰囲気を、酸素や水分を極力低減した窒素ガス( $N_2$ )あるいはアルゴン・ガス(Ar)等の不活性ガスに置換し、炉内温度を下降させる(図5のV3)。これにより、工程移行期間中のわずかな酸化を抑制できる。

【0051】引き続き、700~850℃の温度で、反応管115内の雰囲気を窒素を含まない酸化性ガスに置換して、図1(c)に示すように、第1の酸窒化膜3と下地のシリコン1との間に第2のシリコン酸化膜4(膜厚1~5nm)を形成する(図5のH3)。上記雰囲気としてはオゾン( $O_3$ )またはオゾン( $O_3$ )を含む酸素ガス( $O_3/O_2$ )を用い、上記雰囲気の圧力を1Pa以下の低圧に設定する。なお、第2のシリコン酸化膜4の膜厚は、酸窒化により増大した正孔トラップを低減するのに適切であり、酸化温度はこの膜厚範囲で良好な膜質が得られる温度範囲となっている。

【0052】上述のように第1のシリコン酸化膜2の膜厚バラツキを小さくし、第1の酸窒化膜3の膜厚バラツキおよび窒素濃度バラツキを小さくしているため、第2のシリコン酸化膜4の膜厚バラツキを小さくすることが



でき、第2のシリコン酸化膜4と下地のシリコン1との界面1aも平坦に仕上げることができる。

【0053】また、上記雰囲気中のオゾンから解離した単原子状酸素は、酸素分子に比して酸化膜中の窒素原子の存在の影響をあまり受けることなく、酸化膜中を容易に拡散し、かつシリコンと容易に反応する。したがって、既に形成されている酸化膜3の窒素濃度バラツキの影響をあまり受けることなく、第2のシリコン酸化膜4を均一な膜厚に形成することができる。なお、上記雰囲気中の圧力を1Pa以下の低圧に設定する理由は、酸化種の拡散係数を低下させずに酸化速度を低下させて膜厚制御性を向上させるためである。

【0054】⑤ この後、反応管115内の雰囲気を、酸素や水分を極力低減した窒素ガス( $N_2$ )あるいはアルゴン・ガス(Ar)等の不活性ガスで置換し、炉内温度を下降させる(図5のV4)。十分に降温した後、反応管115から通路117Cを通して処理後・カセット室116にシリコン基板1を転送し、バルブ118Cを閉じて処理後・カセット室116を常圧にした状態でシリコン基板1を外に取り出す。これで、ゲート絶縁膜の形成が完了する。

【0055】このようにして、第1及び第2のシリコン酸化膜2、4の膜厚バラツキを小さくし、第1の酸化膜3の膜厚バラツキや窒素濃度バラツキを小さくし、かつ第2のシリコン酸化膜4と下地のシリコン1との界面1aを平坦にしているの、従来に比してゲート絶縁膜全体としての膜厚バラツキを小さくすることができ、ゲート絶縁膜の絶縁破壊耐圧を向上させることができる。また、ゲート絶縁膜全体の膜厚均一性や界面平坦性を損なう事なく、第2のシリコン酸化膜4の膜厚を1nm以上に設定できるので、Si/SiO<sub>2</sub>界面の歪みの変化やSi<sub>2</sub>=NHなどの窒素が関与する化学種に起因する正孔トラップの増加、あるいはMOS界面に垂直な方向の電界が低い領域でのキャリア移動度の低下などの酸化に伴う種々の問題を解決することができる。

【0056】(第2の実施形態) 図2(a)~(c)はこの実施形態でゲート絶縁膜を形成する場合の工程途中のウェーハ断面を示し、図6はその加熱サイクルを示している。この実施形態では、酸化・酸化用チャンバ115としてランプ加熱型酸化炉(反応管)を用いており、加熱サイクルは縦軸にウェーハ温度(オブティカル・パイロメータ等で測定する)、横軸に処理時間と示している。ウェーハとしては単結晶シリコン基板11を用いている。以下、図2(a)~(c)、図6および図9を適宜参照しながら、この実施形態のゲート絶縁膜形成方法を説明する。

【0057】① まず、シリコン基板11を処理前カセット室113から洗浄室114に転送する。洗浄室114内で、予め窒素ガス( $N_2$ )あるいはアルゴン・ガス(Ar)等の不活性ガスで置換するか、または $10^{-4}$ ~ $10^{-6}$

Paの高真空にすることにより、酸素や水分を極力低減した雰囲気中において、図2(a)に示すシリコン基板11の表面11aを洗浄する。これにより、シリコン基板11の表面11aを清浄かつ自然酸化膜の無い状態にする。続いて、洗浄室114から通路117Aを通して、予め洗浄室114と同じ雰囲気にしておいた酸化・酸化用の反応管115内にシリコン基板11を転送して設置する。

【0058】② 次に、反応管115内のその雰囲気中にシリコン基板11を保持した状態で、シリコン基板11をランプ加熱して昇温する(図6のV1)。これにより、昇温時の酸化による膜質の良くない酸化膜の形成が抑制され、清浄かつ自然酸化膜のないシリコン表面を維持できる。なお、炉内温度は700℃以下なので、窒素ガス雰囲気であっても、シリコン基板11の表面は酸化しない。また、ランプ加熱型酸化炉によれば、抵抗加熱型酸化炉に比して短時間で昇温(および降温)ができるので、さらに酸化を抑制することができる。引き続き、300~700℃の温度で、反応管115内の雰囲気を窒素を含まない酸化性ガスに置換して、図2(a)に示すように、シリコン基板11の表面11aに第1のシリコン酸化膜12を形成する(図6のH1)。自然酸化膜のないシリコン表面11aに第1のシリコン酸化膜12を形成するので、第1のシリコン酸化膜12の膜厚を均一にすることができ、第1のシリコン酸化膜12と下地のシリコン11との界面11aを平坦にすることができる。また、加熱温度を700℃以下に設定することにより、シリコン表面11aの酸化を緩やかに行うことができる。特に、雰囲気中の圧力を1Pa以下の低圧に設定することにより、1原子層毎に層状に酸化することができる。さらに、上記雰囲気を水蒸気( $H_2O$ )、オゾン( $O_3$ )、またはこれらを含む酸素ガス( $H_2O/O_2$ 、 $O_3/O_2$ )とすることにより、酸素分子のみで酸化を行う場合に比して、小粒径の酸化種の存在により第1のシリコン酸化膜12を緻密に形成できる。これとともに、第1のシリコン酸化膜12と下地のシリコン11との界面11aの平坦性をさらに良くすることができる。なお、これらの雰囲気では、酸化速度が大きいので、層状に酸化するためには、1Pa以下の低圧に設定する必要がある。

【0059】このようにして、第1のシリコン酸化膜12の膜厚バラツキを小さくし、かつ第1のシリコン酸化膜12と下地のシリコン11との界面11aを平坦にすることができる。なお、所望の全絶縁膜厚を得るには、主にこの酸化での圧力、時間を調節する。

【0060】③ 次に、反応管115内の雰囲気を、酸素や水分を極力低減した窒素ガス( $N_2$ )あるいはアルゴン・ガス(Ar)等の不活性ガスに置換し、シリコン基板11を空冷で降温した後、再度ランプ加熱して昇温する(図6のV2)。これにより、工程移行期間中のわずかな酸化を抑制できる。したがって、次に形成する酸化膜

の膜厚バラツキや窒素濃度バラツキを小さくできるだけでなく、既に形成された第1のシリコン酸化膜12中に混入する水素原子も少なくなるので、界面準位の生成や電子捕獲等の水素に起因した素子劣化も抑制できる。また、ランプ加熱型酸化炉によれば、抵抗加熱型酸化炉に比して短時間で昇温および降温ができるので、さらに酸化を抑制でき、水素原子の混入も少なくすることができる。

【0061】引き続き、1000～1200℃の温度で、反応管115内の雰囲気窒素を窒素を含む酸化性ガスに置換して、図2(b)に示すように、第1のシリコン酸化膜12と下地のシリコン11との間に第1の酸化窒素膜13（膜厚1～5nm）を形成する（図6のH2）。上記雰囲気としては一酸化窒素（NO）、一酸化二窒素（N<sub>2</sub>O）、二酸化窒素（NO<sub>2</sub>）などを用いる。雰囲気窒素の圧力は、常圧でも低圧でも良い。なお、第1の酸化窒素膜13の膜厚は、0.5～3原子%の窒素濃度を実現するのに適切である。

【0062】上述のように第1のシリコン酸化膜12の膜厚バラツキを小さくし、かつ第1のシリコン酸化膜12と下地のシリコン11との界面11aを平坦にしているので、第1の酸化窒素膜13の膜厚バラツキや窒素濃度バラツキを小さくすることができる。

【0063】④ 次に、反応管115内の雰囲気窒素を、酸素や水分を極力低減した窒素ガス（N<sub>2</sub>）あるいはアルゴン・ガス（Ar）等の不活性ガスに置換し、シリコン基板11を空冷で降温した後、再度ランプ加熱して昇温する（図6のV3）。これにより、工程移行期間中のわずかな酸化を抑制できる。

【0064】引き続き、700～1000℃の温度で、反応管115内の雰囲気窒素を窒素を含まない酸化性ガスに置換して、図2(c)に示すように、第1の酸化窒素膜13と下地のシリコン11との間に第2のシリコン酸化膜14（膜厚1～5nm）を形成する（図6のH3）。上記雰囲気としてはオゾン（O<sub>3</sub>）またはオゾン（O<sub>3</sub>）を含む酸素ガス（O<sub>3</sub>/O<sub>2</sub>）を用い、上記雰囲気窒素の圧力を1Pa以下の低圧に設定する。なお、第2のシリコン酸化膜14の膜厚は、酸化により増大した正孔トラップを低減するのに適切であり、酸化温度はこの膜厚範囲で良好な膜質が得られる温度範囲となっている。

【0065】上述のように第1のシリコン酸化膜12の膜厚バラツキを小さくし、第1の酸化窒素膜13の膜厚バラツキおよび窒素濃度バラツキを小さくしているので、第2のシリコン酸化膜14の膜厚バラツキを小さくすることができ、第2のシリコン酸化膜14と下地のシリコン11との界面11aも平坦に仕上げることもできる。

【0066】また、上記雰囲気中のオゾンから解離した単原子状酸素は、酸素分子に比して酸化窒素膜中の窒素原子の存在の影響をあまり受けることなく、酸化窒素膜中を容易に拡散し、かつシリコンと容易に反応する。したが

って、既に形成されている酸化窒素膜13の窒素濃度バラツキの影響をあまり受けることなく、第2のシリコン酸化膜14を均一な膜厚に形成することができる。なお、上記雰囲気窒素の圧力を1Pa以下の低圧に設定する理由は、酸化種の拡散係数を低下させずに酸化速度を低下させて膜厚制御性を向上させるためである。

【0067】⑤ この後、反応管115内の雰囲気窒素を、酸素や水分を極力低減した窒素ガス（N<sub>2</sub>）あるいはアルゴン・ガス（Ar）等の不活性ガスで置換し、シリコン基板11を空冷して降温する（図6のV4）。十分に降温した後、反応管115から通路117Cを通して処理後・カセット室116にシリコン基板11を転送し、バルブ118Cを閉じて処理後・カセット室116を常圧にした状態でシリコン基板11を外に取り出す。これで、ゲート絶縁膜の形成が完了する。

【0068】このようにして、第1及び第2のシリコン酸化膜12、14の膜厚バラツキを小さくし、第1の酸化窒素膜13の膜厚バラツキや窒素濃度バラツキを小さくし、かつ第2のシリコン酸化膜14と下地のシリコン11との界面11aを平坦にしているので、従来に比してゲート絶縁膜全体としての膜厚バラツキを小さくすることができ、ゲート絶縁膜の絶縁破壊耐圧を向上させることができる。また、ゲート絶縁膜全体の膜厚均一性や界面平坦性を損なう事なく、第2のシリコン酸化膜4の膜厚を1nm以上に設定できるので、Si/SiO<sub>2</sub>界面の歪みの変化やSi<sub>2</sub>=NHなどの窒素が関与する化学種に起因する正孔トラップの増加、あるいはMOS界面に垂直な方向の電界が低い領域でのキャリア移動度の低下などの酸化に伴う種々の問題を解決することができる。

【0069】（第3の実施形態）図3(a)～(c)はこの実施形態でゲート絶縁膜を形成する場合の工程途中のウェーハ断面を示し、図7はその加熱サイクルを示している。この実施形態では、酸化・酸化窒素用チャンバ115として抵抗加熱型酸化炉（反応管）を用いており、加熱サイクルは縦軸に炉内温度、横軸に処理時間をとって示している。ウェーハとしては単結晶シリコン基板21を用いている。以下、図3(a)～(c)、図7および図9を適宜参照しながら、この実施形態のゲート絶縁膜形成方法を説明する。

【0070】① まず、シリコン基板21を処理前カセット室113から洗浄室114に転送する。洗浄室114内で、予め窒素ガス（N<sub>2</sub>）あるいはアルゴン・ガス（Ar）等の不活性ガスで置換するか、または10<sup>-4</sup>～10<sup>-6</sup>Paの高真空にすることにより、酸素や水分を極力低減した雰囲気窒素中において、図3(a)に示すシリコン基板21の表面21aを洗浄する。これにより、シリコン基板21の表面21aを洗浄かつ自然酸化膜の無い状態にする。続いて、洗浄室114から通路117Aを通して、予め洗浄室114と同じ雰囲気窒素にしておいた酸化・酸化窒素用の反応管115内にシリコン基板21を転送して設

置する。

【0071】② 次に、反応管115内のその雰囲気中にシリコン基板21を保持した状態で、炉内温度を上昇させる(図7のV1)。これにより、昇温時の酸化による膜質の良くない酸化膜の形成が抑制され、清浄かつ自然酸化膜のないシリコン表面を維持できる。なお、炉内温度は700℃以下なので、窒素ガス雰囲気であっても、シリコン基板21の表面は窒化しない。引き続き、300～700℃の温度で、反応管115内の雰囲気を窒素を含まない酸化性ガスに置換して、図3(a)に示すように、シリコン基板21の表面21aに第1のシリコン酸化膜22を形成する(図7のH1)。自然酸化膜のないシリコン表面21aに第1のシリコン酸化膜22を形成するので、第1のシリコン酸化膜22の膜厚を均一にすることができ、第1のシリコン酸化膜22と下地のシリコン21との界面21aを平坦にすることができる。また、加熱温度を700℃以下に設定することにより、シリコン表面21aの酸化を緩やかに行うことができる。特に、雰囲気圧力を1Pa以下の低圧に設定することにより、1原子層毎に層状に酸化することができる。さらに、上記雰囲気を水蒸気(H<sub>2</sub>O)、オゾン(O<sub>3</sub>)、またはこれらを含む酸素ガス(H<sub>2</sub>O/O<sub>2</sub>、O<sub>3</sub>/O<sub>2</sub>)とすることにより、酸素分子のみで酸化を行う場合に比して、小粒径の酸化種の存在により第1のシリコン酸化膜22を緻密に形成できる。これとともに、第1のシリコン酸化膜22と下地のシリコン21との界面21aの平坦性をさらに良くすることができる。なお、これらの雰囲気では、酸化速度が大きいため、層状に酸化するためには、1Pa以下の低圧に設定する必要がある。

【0072】このようにして、第1のシリコン酸化膜22の膜厚バラツキを小さくし、かつ第1のシリコン酸化膜22と下地のシリコン21との界面21aを平坦にすることができる。なお、第1のシリコン酸化膜22の膜厚が0.3～1.0nmとなるように、圧力、時間を調節する。

【0073】③ 次に、反応管115内の雰囲気を、酸素や水分を極力低減した窒素ガス(N<sub>2</sub>)あるいはアルゴン・ガス(Ar)等の不活性ガスに置換し、炉内温度を上昇させる(図7のV2)。引き続き、900～1100℃の温度で、反応管115内の雰囲気を窒素を含む酸化性ガスに置換して、図3(b)に示すように、第1のシリコン酸化膜22と下地のシリコン21との間に第1の酸化窒化膜23(膜厚1～5nm)を形成する(図7のH2)。上記雰囲気としては一酸化窒素(NO)、一酸化二窒素(N<sub>2</sub>O)、二酸化窒素(NO<sub>2</sub>)などを用いる。雰囲気圧力は、常圧でも低圧でも良い。なお、第1の酸化窒化膜23の膜厚は、高い窒素濃度を実現する上で適切である。

【0074】上述のように第1のシリコン酸化膜22の膜厚バラツキを小さくし、かつ第1のシリコン酸化膜22と下地のシリコン21との界面21aを平坦にしてい

るので、第1の酸化窒化膜23の膜厚バラツキや窒素濃度バラツキを小さくすることができる。

【0075】なお、この第1の酸化窒化膜23は、後述する第2の酸化窒化膜25よりも最終的にシリコン表面21aから遠い側に位置するので、上記雰囲気としてアンモニア(NH<sub>3</sub>)を用いたとしても、アンモニアの水素基(-H)に起因するキャリア捕獲は素子特性に影響を及ぼしにくい。したがって、上記雰囲気としてアンモニア(NH<sub>3</sub>)を用いても良い。特に、雰囲気をアンモニアからなる単体ガスとして、第1の酸化窒化膜23ではなくシリコン窒化膜を形成するようにしても良い。

【0076】④ 次に、反応管115内の雰囲気を、酸素や水分を極力低減した窒素ガス(N<sub>2</sub>)あるいはアルゴン・ガス(Ar)等の不活性ガスに置換し、炉内温度を下降させる(図7のV3)。引き続き、700～850℃の温度で、反応管115内の雰囲気を窒素を含まない酸化性ガスに置換して、図3(c)に示すように、第1の酸化窒化膜23と下地のシリコン21との間に第2のシリコン酸化膜24を形成する(図7のH3)。上記雰囲気としてはオゾン(O<sub>3</sub>)またはオゾン(O<sub>3</sub>)を含む酸素ガス(O<sub>3</sub>/O<sub>2</sub>)を用い、上記雰囲気圧力を1Pa以下の低圧に設定する。

【0077】上述のように第1のシリコン酸化膜22の膜厚バラツキを小さくし、第1の酸化窒化膜23の膜厚バラツキおよび窒素濃度バラツキを小さくしているため、第2のシリコン酸化膜24の膜厚バラツキを小さくすることができ、第2のシリコン酸化膜24と下地のシリコン21との界面21aも平坦に仕上げることができる。

【0078】また、上記雰囲気中のオゾンから解離した単原子状酸素は、酸素分子に比して酸化窒化膜中の窒素原子の存在の影響をあまり受けることなく、酸化窒化膜中を容易に拡散し、かつシリコンと容易に反応する。したがって、既に形成されている酸化窒化膜23の窒素濃度バラツキの影響をあまり受けることなく、第2のシリコン酸化膜24を均一な膜厚に形成することができる。なお、上記雰囲気圧力を1Pa以下の低圧に設定する理由は、酸化種の拡散係数を低下させずに酸化速度を低下させて膜厚制御性を向上させるためである。この場合、比較的低温で酸化を行っているため、窒素濃度プロファイルの再分布は起こりにくい。なお、所望の全絶縁膜厚を得るには、主にこの酸化での圧力、時間を調節する。

【0079】⑤ 次に、上記③と同様に、反応管115内の雰囲気を、酸素や水分を極力低減した窒素ガス(N<sub>2</sub>)あるいはアルゴン・ガス(Ar)等の不活性ガスに置換し、炉内温度を上昇させる(図7のV4)。引き続き、900～1100℃の温度で、反応管115内の雰囲気を窒素を含む酸化性ガスに置換して、図3(d)に示すように、第2のシリコン酸化膜24と下地のシリコン21との間に第2の酸化窒化膜25(膜厚1～5nm)を形成する(図7のH4)。上記雰囲気としては一酸化窒素

(NO)、一酸化二窒素( $N_2O$ )、二酸化窒素( $NO_2$ )などを用いる。雰囲気圧力は、常圧でも低圧でも良いが、ここでは第1の酸化膜23の窒素濃度よりも第2の酸化膜25の窒素濃度を低くするように、第1の酸化膜23形成時よりも、圧力あるいは温度を低く設定する。なお、第2の酸化膜25の膜厚は、0.5~3原子%の窒素濃度を實現するのに適切である。

【0080】上述のように第1のシリコン酸化膜22の膜厚バラツキを小さくし、第1の酸化膜23の膜厚バラツキや窒素濃度バラツキを小さくしているのに加えて、第2のシリコン酸化膜24の膜厚バラツキを小さくし、かつ第2のシリコン酸化膜24と下地のシリコン21との界面21aを平坦にしているため、第2の酸化膜25の膜厚バラツキや窒素濃度バラツキを小さくすることができる。

【0081】⑥ 次に、上記④と同様に、反応管115内の雰囲気、酸素や水分を極力低減した窒素ガス( $N_2$ )あるいはアルゴン・ガス(Ar)等の不活性ガスに置換し、炉内温度を下降させる(図7のV5)。引き続いて、700~850℃の温度で、反応管115内の雰囲気、窒素を含まない酸化性ガスに置換して、図3(e)に示すように、第2の酸化膜25と下地のシリコン21との間に第3のシリコン酸化膜26(膜厚1~5nm)を形成する(図7のH5)。上記雰囲気としてはオゾン( $O_3$ )またはオゾン( $O_3$ )を含む酸素ガス( $O_3/O_2$ )を用い、上記雰囲気圧力は1Pa以下の低圧に設定する。なお、第3のシリコン酸化膜26の膜厚は、酸化により増大した正孔トラップを低減するのに適切であり、酸化温度はこの膜厚範囲で良好な膜質が得られる温度範囲となっている。

【0082】上述のように第1及び第2のシリコン酸化膜22、24の膜厚バラツキを小さくし、第1及び第2の酸化膜23、25の膜厚バラツキや窒素濃度バラツキを小さくし、かつ第2の酸化膜25と下地のシリコン21との界面21aを平坦にしているため、第3のシリコン酸化膜26の膜厚バラツキや窒素濃度バラツキを小さくすることができ、第3のシリコン酸化膜26と下地のシリコン21との界面21aも平坦に仕上げることもできる。

【0083】また、上記雰囲気中のオゾンから解離した単原子状酸素は、酸素分子に比して酸化膜中の窒素原子の存在の影響をあまり受けることなく、酸化膜中を容易に拡散し、かつシリコンと容易に反応する。したがって、既に形成されている酸化膜23、25の窒素濃度バラツキの影響をあまり受けることなく、第3のシリコン酸化膜26を均一な膜厚に形成することができる。なお、上記雰囲気圧力は1Pa以下の低圧に設定する理由は、酸化種の拡散係数を低下させずに酸化速度を低下させて膜厚制御性を向上させるためである。この場合、通常の乾燥酸化に比べて、比較的低温で酸化を行っ

ているので、窒素濃度プロファイルの再分布は起こりにくい。

【0084】⑦ この後、反応管115内の雰囲気、酸素や水分を極力低減した窒素ガス( $N_2$ )あるいはアルゴン・ガス(Ar)等の不活性ガスで置換し、炉内温度を下降させる(図7のV6)。十分に降温した後、反応管115から通路117Cを通して処理後・カセット室116にシリコン基板21を転送し、バルブ118Cを閉じて処理後・カセット室116を常圧にした状態でシリコン基板21を外に取り出す。これで、ゲート絶縁膜の形成が完了する。

【0085】このようにして、第1、第2及び第3のシリコン酸化膜22、24、26の膜厚バラツキを小さくし、第1及び第2の酸化膜23、25の膜厚バラツキや窒素濃度バラツキを小さくし、かつ第3のシリコン酸化膜26と下地のシリコン21との界面21aを平坦にしているため、従来に比してゲート絶縁膜全体としての膜厚バラツキを小さくすることができ、ゲート絶縁膜の絶縁破壊耐圧を向上させることができる。また、ゲート絶縁膜全体の膜厚均一性や界面平坦性を損なうことなく、第2及び第3のシリコン酸化膜24、26の膜厚を1nm以上に設定できるので、Si/SiO<sub>2</sub>界面の歪みの変化や、Si<sub>2</sub>=NHなどの窒素が関与する化学種に起因する正孔トラップの増加、あるいはMOS界面に垂直な方向の電界が低い領域でのキャリア移動度の低下などの酸化に伴う種々の問題を解決することができる。

【0086】また、第1及び第2の酸化膜23、25のうちシリコン表面21aから遠い側の第1の酸化膜23の窒素濃度を比較的大きくしているため、いわゆるボロンの突き抜けや層間絶縁膜からの水素の拡散が関連したホットキャリアによる素子劣化の増大を効果的に防止することができる。また、第2の酸化膜25の窒素濃度を比較的小さくしているため、酸化に伴う上述の問題、すなわちSi/SiO<sub>2</sub>界面の歪みの変化や、Si<sub>2</sub>=NHなどの窒素が関与する化学種に起因する正孔トラップの増加、あるいはMOS界面に垂直な方向の電界が低い領域でのキャリア移動度の低下などを効果的に抑えることができる。

【0087】(第4の実施形態) 図4(a)~(e)はこの実施形態でゲート絶縁膜を形成する場合の工程途中のウェーハ断面を示し、図8はその加熱サイクルを示している。この実施形態では、酸化・酸化用チャンバ115としてランプ加熱型酸化炉(反応管)を用いており、加熱サイクルは縦軸にウェーハ温度(オプティカル・パイロメータ等で測定する)、横軸に処理時間をとって示している。ウェーハとしては単結晶シリコン基板31を用いている。以下、図4(a)~(e)、図8および図9を適宜参照しながら、この実施形態のゲート絶縁膜形成方法を説明する。

【0088】① まず、シリコン基板31を処理前カセ

21

ット室113から洗浄室114に転送する。洗浄室114内で、予め窒素ガス( $N_2$ )あるいはアルゴン・ガス(Ar)等の不活性ガスで置換するか、または $10^{-4} \sim 10^{-6}$  Paの高真空にすることにより、酸素や水分を極力低減した雰囲気中において、図4(a)に示すシリコン基板31の表面31aを洗浄する。これにより、シリコン基板31の表面31aを清浄かつ自然酸化膜の無い状態にする。続いて、洗浄室114から通路117Aを通して、予め洗浄室114と同じ雰囲気にしておいた酸化・酸窒化用の反応管115内にシリコン基板31を転送して設置する。

【0089】② 次に、反応管115内のその雰囲気中にシリコン基板31を保持した状態で、シリコン基板31をランプ加熱して昇温させる(図8のV1)。これにより、昇温時の酸化が抑制され、清浄かつ自然酸化膜の無いシリコン表面を維持できる。なお、炉内温度は700℃以下なので、窒素ガス雰囲気であっても、シリコン基板1の表面は窒化しない。また、ランプ加熱型酸化炉によれば、抵抗加熱型酸化炉に比して短時間で昇温(および降温)ができるので、さらに酸化を抑制することができる。引き続き、300～700℃の温度で、反応管115内の雰囲気を窒素を含まない酸化性ガスに置換して、図4(a)に示すように、シリコン基板31の表面31aに第1のシリコン酸化膜32を形成する(図8のH1)。自然酸化膜の無いシリコン表面31aに第1のシリコン酸化膜32を形成するので、第1のシリコン酸化膜32の膜厚を均一にすることができ、第1のシリコン酸化膜32と下地のシリコン31との界面31aを平坦にすることができる。また、加熱温度を700℃以下に設定することにより、シリコン表面31aの酸化を緩やかに行うことができる。特に、雰囲気の圧力を1 Pa以下の低圧に設定することにより、1原子層毎に層状に酸化することができる。さらに、上記雰囲気を水蒸気( $H_2O$ )、オゾン( $O_3$ )、またはこれらを含む酸素ガス( $H_2O/O_2$ ,  $O_3/O_2$ )とすることにより、酸素分子のみで酸化を行う場合に比して、小粒径の酸化種の存在により第1のシリコン酸化膜32を緻密に形成できる。これとともに、第1のシリコン酸化膜32と下地のシリコン31との界面31aの平坦性をさらに良くすることができる。なお、これらの雰囲気では、酸化速度が大きいので、層状に酸化するためには、1 Pa以下の低圧に設定する必要がある。

【0090】このようにして、第1のシリコン酸化膜32の膜厚バラツキを小さくし、かつ第1のシリコン酸化膜32と下地のシリコン31との界面31aを平坦にすることができる。なお、第1のシリコン酸化膜32の膜厚が0.3～1.0 nmとなるように、圧力、時間を調節する。

【0091】③ 次に、反応管115内の雰囲気を、酸素や水分を極力低減した窒素ガス( $N_2$ )あるいはアルゴ

22

ン・ガス(Ar)等の不活性ガスに置換し、シリコン基板31を空冷で降温した後、再度ランプ加熱して昇温する(図8のV2)。これにより、工程移行期間中のわずかな酸化を抑制できる。したがって、次に形成する酸窒化膜の膜厚バラツキや窒素濃度バラツキを小さくできるだけでなく、既に形成された第1のシリコン酸化膜32中に混入する水素原子も少なくなるので、界面準位の生成や電子捕獲等の水素に起因した素子劣化も抑制できる。また、ランプ加熱型酸化炉によれば、抵抗加熱型酸化炉に比して短時間で昇温および降温ができるので、さらに酸化を抑制でき、水素原子の混入を少なくすることができる。

【0092】引き続き、1000～1200℃の温度で、反応管115内の雰囲気を窒素を含む酸化性ガスに置換して、図4(b)に示すように、第1のシリコン酸化膜32と下地のシリコン31との間に第1の酸窒化膜33(膜厚1～5 nm)を形成する(図8のH2)。上記雰囲気としては一酸化窒素(NO)、一酸化二窒素( $N_2O$ )、二酸化窒素( $NO_2$ )などを用いる。雰囲気の圧力は、常圧でも低圧でも良い。なお、第1の酸窒化膜33の膜厚は、高い窒素濃度を実現する上で適切である。

【0093】上述のように第1のシリコン酸化膜32の膜厚バラツキを小さくし、かつ第1のシリコン酸化膜32と下地のシリコン31との界面31aを平坦にしているので、第1の酸窒化膜33の膜厚バラツキや窒素濃度バラツキを小さくすることができる。

【0094】なお、この第1の酸窒化膜33は、後述する第2の酸窒化膜35よりも最終的にシリコン表面31aから遠い側に位置するので、上記雰囲気としてアンモニア( $NH_3$ )を用いたとしても、アンモニアの水素基(-H)に起因するキャリア捕獲は素子特性に影響を及ぼしにくい。したがって、上記雰囲気としてアンモニア( $NH_3$ )を用いても良い。特に、雰囲気をアンモニアからなる単体ガスとして、第1の酸窒化膜33ではなくシリコン窒化膜を形成するようにしても良い。

【0095】④ 次に、反応管115内の雰囲気を、酸素や水分を極力低減した窒素ガス( $N_2$ )あるいはアルゴン・ガス(Ar)等の不活性ガスに置換し、シリコン基板31を空冷で降温した後、再度ランプ加熱して昇温する(図6のV3)。これにより、工程移行期間中のわずかな酸化を抑制できる。引き続き、700～1000℃の温度で、反応管115内の雰囲気を窒素を含まない酸化性ガスに置換して、図4(c)に示すように、第1の酸窒化膜33と下地のシリコン31との間に第2のシリコン酸化膜34を形成する(図8のH3)。上記雰囲気としてはオゾン( $O_3$ )またはオゾン( $O_3$ )を含む酸素ガス( $O_3/O_2$ )を用い、上記雰囲気の圧力を1 Pa以下の低圧に設定する。

【0096】上述のように第1のシリコン酸化膜32の膜厚バラツキを小さくし、第1の酸窒化膜33の膜厚バ

ラツキおよび窒素濃度バラツキを小さくしているの、第2のシリコン酸化膜34の膜厚バラツキを小さくすることができ、第2のシリコン酸化膜34と下地のシリコン31との界面31aも平坦に仕上げるができる。

【0097】また、上記雰囲気中のオゾンから解離した単原子状酸素は、酸素分子に比して酸化膜中の窒素原子の存在の影響をあまり受けることなく、酸化膜中を容易に拡散し、かつシリコンと容易に反応する。したがって、既に形成されている酸化膜33の窒素濃度バラツキの影響をあまり受けることなく、第2のシリコン酸化膜34を均一な膜厚に形成することができる。また、ランプ加熱型酸化炉によれば、抵抗加熱型酸化炉に比して高温短時間の酸化を行えるので、酸化種の拡散係数をさらに大きくできる。したがって、既に形成されている酸化膜33の窒素濃度バラツキの影響をさらに少なくすることができ、第2のシリコン酸化膜34をさらに均一な膜厚に形成することができる。なお、上記雰囲気の圧力を1Pa以下の低圧に設定する理由は、酸化種の拡散係数を低下させずに酸化速度を低下させて膜厚制御性を向上させるためである。この場合、通常の乾燥酸化に

【0098】⑤ 次に、上記③と同様に、反応管115内の雰囲気を、酸素や水分を極力低減した窒素ガス( $N_2$ )あるいはアルゴン・ガス(Ar)等の不活性ガスに置換し、シリコン基板31を空冷で降温した後、再度ランプ加熱して昇温する(図8のV4)。引き続いて、900～1100℃の温度で、反応管115内の雰囲気を窒素を含む酸化性ガスに置換して、図4(d)に示すように、第2のシリコン酸化膜34と下地のシリコン31との間に第2の酸化膜35(膜厚1～5nm)を形成する(図8のH4)。上記雰囲気としては一酸化窒素(NO)、一酸化二窒素( $N_2O$ )、二酸化窒素( $NO_2$ )などを用いる。雰囲気の圧力は、常圧でも低圧でも良いが、ここでは第1の酸化膜33の窒素濃度よりも第2の酸化膜35の窒素濃度を低くするように、第1の酸化膜33形成時よりも圧力あるいは温度を低く設定する。なお、第2の酸化膜35の膜厚は、0.5～3原子%の窒素濃度を実現するのに適切である。

【0099】上述のように第1のシリコン酸化膜32の膜厚バラツキを小さくし、第1の酸化膜33の膜厚バラツキや窒素濃度バラツキを小さくしているのに加えて、第2のシリコン酸化膜34の膜厚バラツキを小さくし、かつ第2のシリコン酸化膜34と下地のシリコン31との界面31aを平坦にしているの、第2の酸化膜35の膜厚バラツキや窒素濃度バラツキを小さくすることができる。

【0100】⑥ 次に、上記④と同様に、反応管115

内の雰囲気を、酸素や水分を極力低減した窒素ガス( $N_2$ )あるいはアルゴン・ガス(Ar)等の不活性ガスに置換し、シリコン基板31を空冷で降温した後、再度ランプ加熱して昇温する(図8のV5)。引き続いて、700～850℃の温度で、反応管115内の雰囲気を窒素を含まない酸化性ガスに置換して、図4(e)に示すように、第2の酸化膜35と下地のシリコン31との間に第3のシリコン酸化膜36(膜厚1～5nm)を形成する(図8のH5)。上記雰囲気としてはオゾン( $O_3$ )またはオゾン( $O_3$ )を含む酸素ガス( $O_3/O_2$ )を用い、上記雰囲気の圧力を1Pa以下の低圧に設定する。なお、第3のシリコン酸化膜36の膜厚は、酸化により増大した正孔トラップを低減するのに適切であり、酸化温度はこの膜厚範囲で良好な膜質が得られる温度範囲となっている。

【0101】上述のように第1及び第2のシリコン酸化膜32、34の膜厚バラツキを小さくし、第1及び第2の酸化膜33、35の膜厚バラツキや窒素濃度バラツキを小さくし、かつ第2の酸化膜35と下地のシリコン31との界面31aを平坦にしているの、第3のシリコン酸化膜36の膜厚バラツキや窒素濃度バラツキを小さくすることができ、第3のシリコン酸化膜36と下地のシリコン31との界面31aも平坦に仕上げるができる。

【0102】また、上記雰囲気中のオゾンから解離した単原子状酸素は、酸素分子に比して酸化膜中の窒素原子の存在の影響をあまり受けることなく、酸化膜中を容易に拡散し、かつシリコンと容易に反応する。したがって、既に形成されている酸化膜33、35の窒素濃度バラツキの影響をあまり受けることなく、第3のシリコン酸化膜36を均一な膜厚に形成することができる。また、ランプ加熱型酸化炉によれば、抵抗加熱型酸化炉に比して高温短時間の酸化を行えるので、酸化種の拡散係数をさらに大きくできる。したがって、既に形成されている酸化膜33、35の窒素濃度バラツキの影響をさらに少なくすることができ、第3のシリコン酸化膜36をさらに均一な膜厚に形成することができる。なお、上記雰囲気の圧力を1Pa以下の低圧に設定する理由は、酸化種の拡散係数を低下させずに酸化速度を低下させて膜厚制御性を向上させるためである。この場合、通常の乾燥酸化に比べて、比較的低温で酸化を行っているの、窒素濃度プロファイルの再分布は起こりにくい。

【0103】⑦ この後、反応管115内の雰囲気を、酸素や水分を極力低減した窒素ガス( $N_2$ )あるいはアルゴン・ガス(Ar)等の不活性ガスで置換し、シリコン基板31を空冷して降温する(図8のV6)。十分に降温した後、反応管115から通路117Cを通して処理後・カセット室116にシリコン基板31を転送し、バルブ118Cを閉じて処理後・カセット室116を常圧にした状態でシリコン基板31を外に取り出す。これで、ゲ

ート絶縁膜の形成が完了する。

【0104】このようにして、第1、第2及び第3のシリコン酸化膜32、34、36の膜厚バラツキを小さくし、第1及び第2の酸窒化膜33、35の膜厚バラツキや窒素濃度バラツキを小さくし、かつ第3のシリコン酸化膜6と下地のシリコン31との界面31aを平坦にしているの、従来に比してゲート絶縁膜全体としての膜厚バラツキを小さくすることができ、ゲート絶縁膜の絶縁破壊耐圧を向上させることができる。また、ゲート絶縁膜全体の膜厚均一性や界面平坦性を損なう事なく、第2及び第3のシリコン酸化膜34、36の膜厚を1nm以上に設定できるので、Si/SiO<sub>2</sub>界面の歪みの変化や、Si<sub>2</sub>=NHなどの窒素が関与する化学種に起因する正孔トラップの増加、あるいはMOS界面に垂直な方向の電界が低い領域でのキャリア移動度の低下などの酸窒化に伴う種々の問題を解決することができる。

【0105】また、第1及び第2の酸窒化膜33、35のうちシリコン表面31aから遠い側の第1の酸窒化膜3の窒素濃度を比較的大きくしているの、いわゆるボロンの突き抜けや層間絶縁膜からの水素の拡散に関連したホットキャリアによる素子劣化の増大を効果的に防止することができる。また、第2の酸窒化膜35の窒素濃度を比較的小さくしているの、酸窒化に伴う上述の問題、すなわちSi/SiO<sub>2</sub>界面の歪みの変化や、Si<sub>2</sub>=NHなどの窒素が関与する化学種に起因する正孔トラップの増加、あるいはMOS界面に垂直な方向の電界が低い領域でのキャリア移動度の低下などを効果的に抑えることができる。

【0106】なお、以上の実施形態では3層構造と5層構造のゲート絶縁膜を形成したが、当然ながらこれに限られるものではない。この発明は7層構造以上のゲート絶縁膜を形成する場合にも適用することができる。

【0107】また、ウェーハ110としてシリコン基板を用いたが、SOI（シリコン・オン・インシュレータ）のように、絶縁基板の片面にシリコン層が形成されているようなものを用いることもできる。

【0108】

【発明の効果】以上より明らかなように、請求項1のゲート絶縁膜形成方法では、第1及び第2のシリコン酸化膜の膜厚バラツキを小さくでき、第1の酸窒化膜の膜厚バラツキおよび窒素濃度バラツキを小さくでき、しかも第2のシリコン酸化膜と下地のシリコンとの界面も平坦に仕上げるができる。したがって、従来に比してゲート絶縁膜全体としての膜厚バラツキを小さくでき、ゲート絶縁膜の絶縁破壊耐圧を向上させることができる。また、この結果、第2のシリコン酸化膜の膜厚を十分に設定できるので、Si/SiO<sub>2</sub>界面の歪みの変化やSi<sub>2</sub>=NHなどの窒素が関与する化学種に起因する正孔トラップの増加、あるいはMOS界面に垂直な方向の電界が低い領域でのキャリア移動度の低下などの酸窒化に伴う

種々の問題を解決することができる。

【0109】請求項2のゲート絶縁膜形成方法によれば、請求項1と同じ作用効果を奏することができる。しかも、形成したゲート絶縁膜上にP<sup>+</sup>多結晶シリコンからなるゲート電極（不純物としてボロンがイオン注入されている）を形成して表面チャネル型PMOSFETを作製する場合に、下地のシリコンから遠い側にある第1の酸窒化膜によって、いわゆるボロンの突き抜け（ゲート電極中のボロンが熱処理によってゲート絶縁膜を通りシリコン基板まで達してフラット・バンド電圧を変動させる現象）を防止することができる。また、ゲート電極上の層間絶縁膜から水素が拡散するのを上記第1の酸窒化膜によって遮断して、上記第3のシリコン酸化膜とシリコン基板との界面での界面準位の生成を抑えることができる。したがってホットキャリアによる素子劣化の増大を防止することができる。

【0110】請求項3のゲート絶縁膜形成方法では、上記各膜を形成する工程を移行する期間中、上記雰囲気が一不活性ガスに切り替えられるの、その期間中のわずかな酸化を抑制することができる。したがって、各膜の膜厚バラツキを小さくでき、酸窒化膜の窒素濃度のバラツキも低減することができる。また、上記期間中、上記雰囲気から既に形成された膜中に混入する水素原子も少なくなるの、界面準位の生成や電子捕獲等の水素に起因した素子劣化を抑制することができる。

【0111】請求項4のゲート絶縁膜形成方法によれば、上記第1のシリコン酸化膜を形成する工程で、上記ウェーハを加熱する温度が700℃以下に設定されるの、シリコン表面の酸化を緩やかに行うことができる。したがって、上記第1のシリコン酸化膜と下地のシリコンとの界面をさらに平坦にでき、上記第1のシリコン酸化膜の膜厚をさらに均一にすることができる。

【0112】請求項5のゲート絶縁膜形成方法によれば、上記各シリコン酸化膜を1原子層毎に層状に形成することができる。

【0113】請求項6のゲート絶縁膜形成方法では、上記第1のシリコン酸化膜を形成する工程で、上記雰囲気として水蒸気(H<sub>2</sub>O)、オゾン(O<sub>3</sub>)、または水蒸気若しくはオゾン含む酸素(H<sub>2</sub>O/O<sub>2</sub>, O<sub>3</sub>/O<sub>2</sub>)を用いるの、酸素分子のみで酸化を行う場合に比して、小粒径の酸化種の存在により第1のシリコン酸化膜を緻密に形成することができる。これとともに、第1のシリコン酸化膜と下地のシリコンとの界面の平坦性を良くすることができる。したがって、後工程で形成する酸窒化膜の膜厚バラツキや窒素濃度バラツキを低減することができる。

【0114】請求項7のゲート絶縁膜形成方法では、上記第1の酸窒化膜を形成する工程で、上記雰囲気として、一酸化窒素(NO)、一酸化二窒素(N<sub>2</sub>O)、二酸化窒素(NO<sub>2</sub>)、及びアンモニア(NH<sub>3</sub>)の中から選ばれた単体ガスまたは混合ガスを用いるの、第1の酸窒化膜

を容易に形成することができる。

【0115】請求項8のゲート絶縁膜形成方法では、上記各酸窒化膜を形成する工程で、上記雰囲気として、一酸化窒素(NO)、一酸化二窒素(N<sub>2</sub>O)、及び二酸化窒素(NO<sub>2</sub>)の中から選ばれた単体ガスまたは混合ガスを用いるので、各酸窒化膜を容易に形成することができる。

【0116】請求項9のゲート絶縁膜形成方法では、上記第2のシリコン酸化膜または上記第2及び第3のシリコン酸化膜を形成する工程で、上記雰囲気としてオゾン(O<sub>3</sub>)またはオゾン(O<sub>3</sub>)を含む酸素ガス(O<sub>3</sub>/O<sub>2</sub>)を用いる。オゾンから解離した単原子状酸素は、酸素分子に比して酸窒化膜中の窒素原子の存在の影響をあまり受けることなく、酸窒化膜中を容易に拡散し、かつシリコンと容易に反応する。したがって、既に形成されている酸窒化膜の窒素濃度バラツキの影響をあまり受けることなく、上記第2のシリコン酸化膜または上記第2及び第3のシリコン酸化膜を均一な膜厚に形成することができる。

【0117】請求項10のゲート絶縁膜形成方法では、上記第2のシリコン酸化膜または上記第2及び第3のシリコン酸化膜を形成する工程で、上記ウェーハを加熱する温度を700℃以上に設定しているので、酸化種の酸窒化膜中における拡散係数がさらに大きくなる。したがって、既に形成されている酸窒化膜の窒素濃度バラツキの影響をあまり受けることなく、上記第2のシリコン酸化膜または上記第2及び第3のシリコン酸化膜を均一な膜厚に形成することができる。

【0118】請求項11のゲート絶縁膜形成方法では、第1の酸窒化膜の窒素濃度が第2の酸窒化膜の窒素濃度よりも大きくなる。シリコンの表面から遠い側の第1の酸窒化膜の窒素濃度が比較的大きくなるので、いわゆるボロンの突き抜けや層間絶縁膜からの水素の拡散に起因したホットキャリアによる素子劣化の増大を効果的に防止することができる。また、第2の酸窒化膜の窒素濃度が比較的低くなるので、酸窒化に伴う上述の問題、すなわちSi/SiO<sub>2</sub>界面の歪みの変化や、Si<sub>2</sub>=NHなどの窒素が関与する化学種に起因する正孔トラップの増加、あるいはMOS界面に垂直な方向の電界が低い領域でのキャリア移動度の低下などを抑えることができる。

【0119】請求項12のゲート絶縁膜形成方法では、請求項2における第1の酸窒化膜に代えてシリコン窒化膜を形成しているが、請求項2と同じ作用効果を奏することができる。上記シリコン窒化膜は、アンモニアからなる単体ガスを用いているので容易に形成することができる。なお、上記シリコン窒化膜は第2の酸窒化膜よりもシリコン表面から遠い側にあるので、上記シリコン窒

化膜においてアンモニアを用いた窒化に起因する電子捕獲が起こったとしても、素子特性に殆ど影響を及ぼすことがない。

【図面の簡単な説明】

【図1】 第1の実施形態のゲート絶縁膜形成方法によりゲート絶縁膜を形成する場合の工程途中のウェーハ断面を示す図である。

【図2】 第2の実施形態のゲート絶縁膜形成方法によりゲート絶縁膜を形成する場合の工程途中のウェーハ断面を示す図である。

【図3】 第3の実施形態のゲート絶縁膜形成方法によりゲート絶縁膜を形成する場合の工程途中のウェーハ断面を示す図である。

【図4】 第4の実施形態のゲート絶縁膜形成方法によりゲート絶縁膜を形成する場合の工程途中のウェーハ断面を示す図である。

【図5】 第1の実施形態のゲート絶縁膜形成方法によりゲート絶縁膜を形成する場合の加熱サイクルを示す図である。

【図6】 第2の実施形態のゲート絶縁膜形成方法によりゲート絶縁膜を形成する場合の加熱サイクルを示す図である。

【図7】 第3の実施形態のゲート絶縁膜形成方法によりゲート絶縁膜を形成する場合の加熱サイクルを示す図である。

【図8】 第4の実施形態のゲート絶縁膜形成方法によりゲート絶縁膜を形成する場合の加熱サイクルを示す図である。

【図9】 この発明のゲート絶縁膜形成方法を実施するのに適した装置を示す図である。

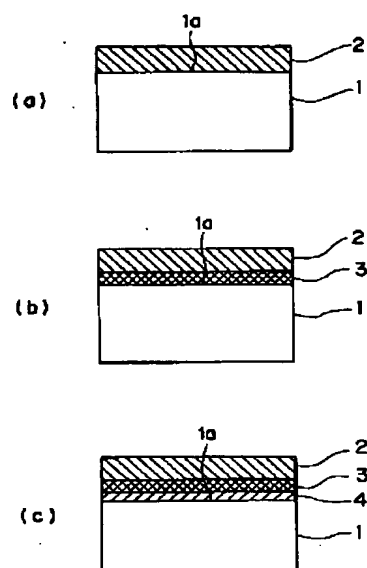
【図10】 従来のゲート絶縁膜形成方法によりゲート絶縁膜を形成する場合の膜厚バラツキの増加メカニズムを説明する図である。

【符号の説明】

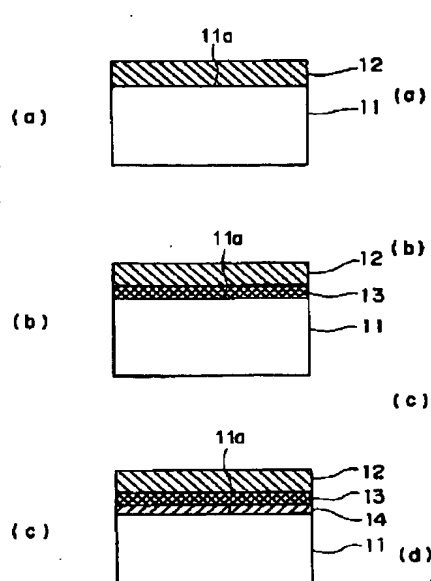
- 1, 11, 21, 31, 201 シリコン基板
- 2, 12, 22, 32, 202 第1のシリコン酸化膜
- 3, 13, 23, 33, 203 第1の酸窒化膜
- 4, 14, 24, 34, 204 第2のシリコン酸化膜
- 25, 35 第2の酸窒化膜
- 26, 36 第3のシリコン酸化膜
- 110 ウェーハ
- 111 キャリア
- 112 ステージ
- 113 処理前・カセット室
- 114 洗浄室
- 115 酸化・酸窒化用チャンバ
- 116 処理後・カセット室



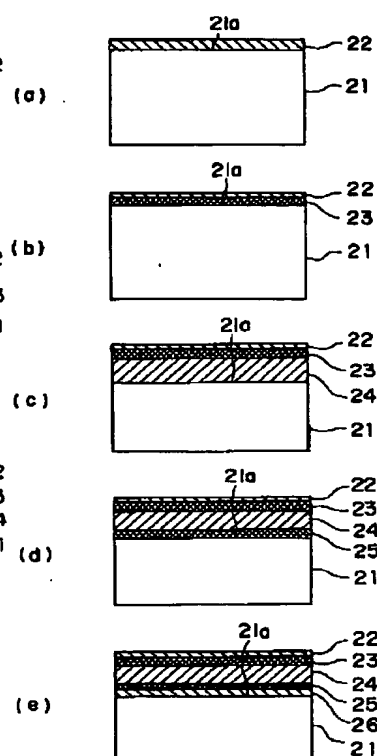
【図 1】



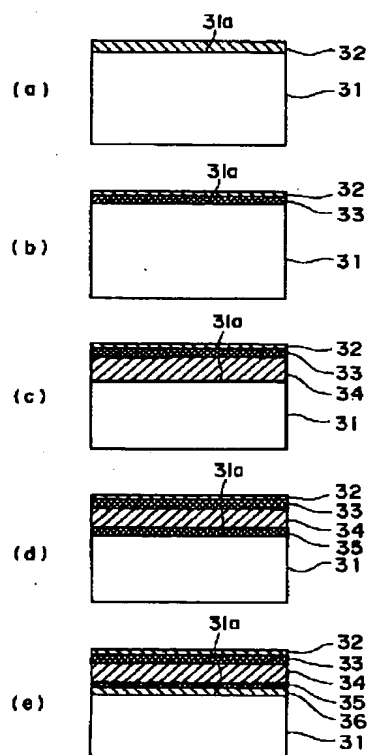
【図 2】



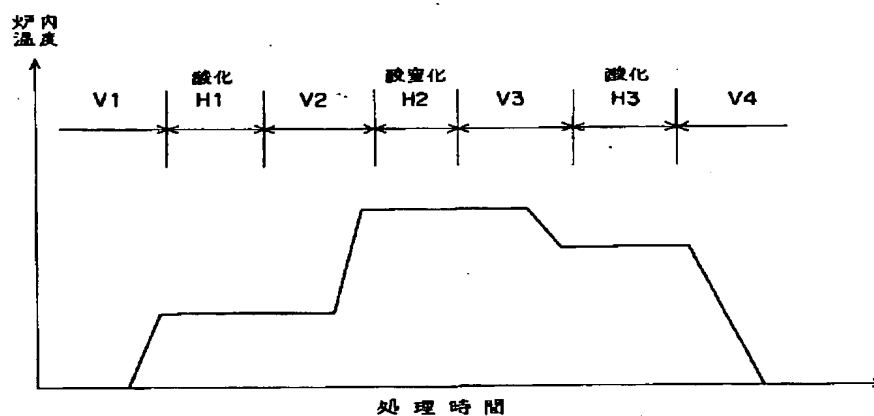
【図 3】



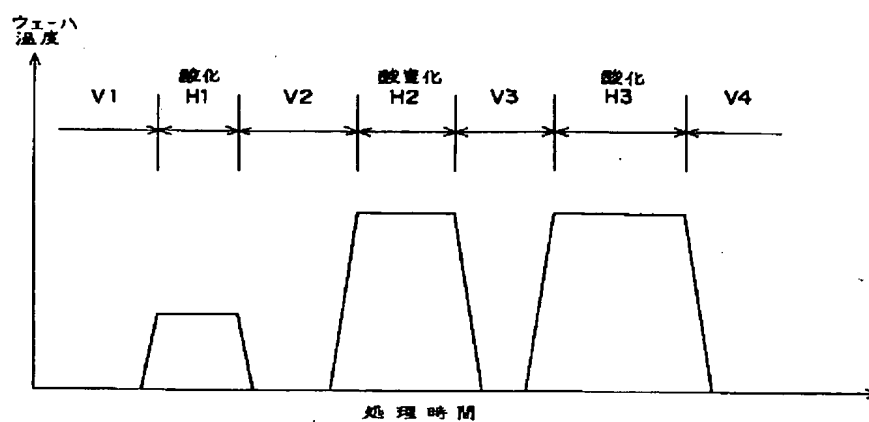
【図 4】



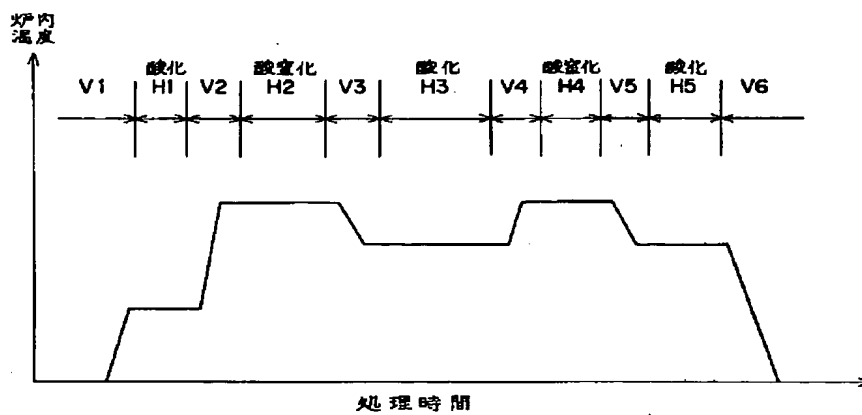
【図 5】



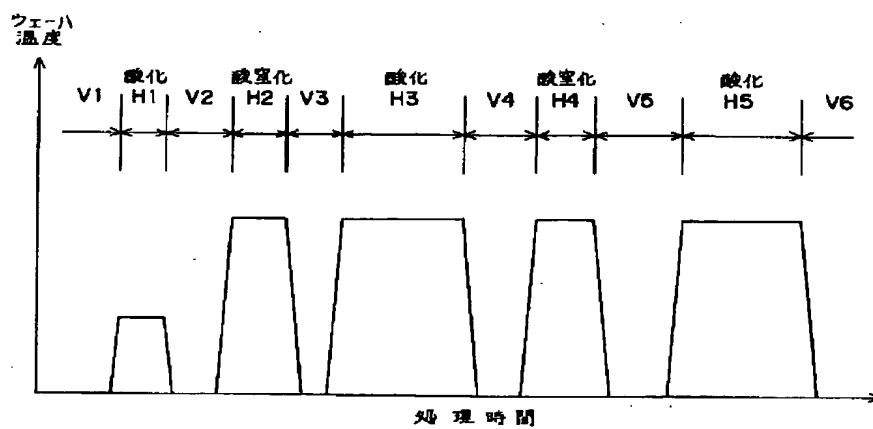
【図6】



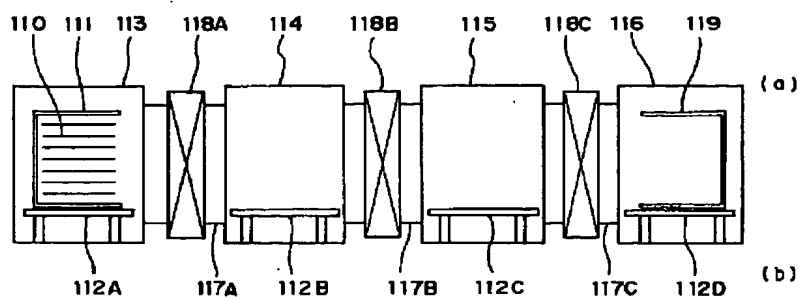
【図7】



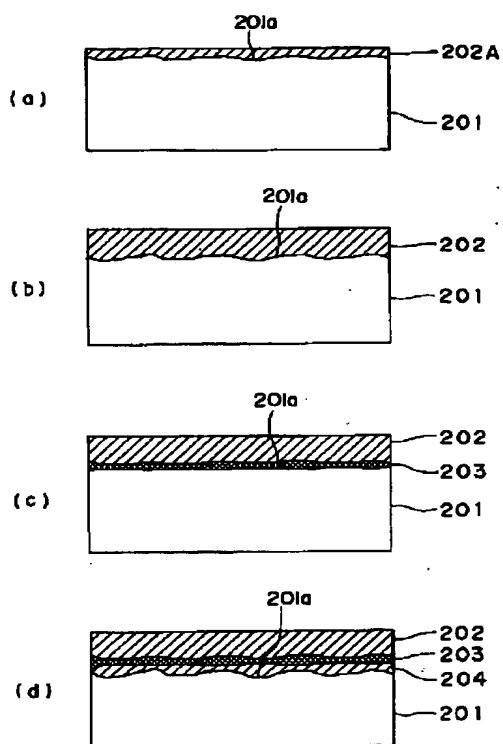
【図8】



【図9】



【図10】



フロントページの続き

(72)発明者 柿本 誠三

大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号 シ

ャープ株式会社内